

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3816799号
(P3816799)

(45) 発行日 平成18年8月30日(2006.8.30)

(24) 登録日 平成18年6月16日(2006.6.16)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 M 4/58 (2006.01) HO 1 M 4/58
 HO 1 M 4/02 (2006.01) HO 1 M 4/02 D
 HO 1 M 10/40 (2006.01) HO 1 M 10/40 Z

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-388942 (P2001-388942)	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成13年12月21日(2001.12.21)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2003-187798 (P2003-187798A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成15年7月4日(2003.7.4)	(74) 代理人	110000350
審査請求日	平成16年2月12日(2004.2.12)		特許業務法人 日東国際特許事務所
		(74) 代理人	100068504
			弁理士 小川 勝男
		(74) 代理人	100086656
			弁理士 田中 恭助
		(74) 代理人	100094352
			弁理士 佐々木 孝
		(72) 発明者	本棒 英利
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムを可逆的に吸蔵放出する正極と負極およびリチウムイオンを含む電解液を備えたリチウム二次電池において、

前記負極がシリコン粉末の表面の一部または全部を炭素で被覆したシリコン炭素複合材を負極活物質として用い、前記炭素が黒鉛層間距離(d002)が0.345nm~0.36nm未満である炭素(A)、および、黒鉛層間距離(d002)が0.36nm以上の炭素(B)からなり、前記シリコン炭素複合材が、空気流通雰囲気中での熱重量-示差熱分析測定において、前記炭素(A)および炭素(B)の燃焼により500以上で2段の重量減少が生じ、

前記シリコン炭素複合材中のシリコン粉末の重量割合x、前記炭素(A)の重量割合y、および、前記炭素(B)の重量割合zが、40重量% x 70重量%、20重量% y 50重量%、および、10重量% z 40重量%の範囲(但し、x+y+z=100重量%)であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

前記yがy zである請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

バルク抵抗率が 10^{-3} cm以下であるn型またはp型シリコンのシリコン粉末を用いた請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

リチウムを可逆的に吸蔵放出する正極と負極およびリチウムイオンを含む電解液を備えたリチウム二次電池において、

前記負極がシリコン粉末の表面の一部または全部を炭素で被覆したシリコン炭素複合材を負極活物質として用い、前記炭素が黒鉛層間距離（ d_{002} ）が $0.345\text{ nm} \sim 0.36\text{ nm}$ 未満である炭素（A）、および、黒鉛層間距離（ d_{002} ）が 0.36 nm 以上の炭素（B）からなり、前記シリコン炭素複合材が、空気流通雰囲気中での熱重量 - 示差熱分析測定において、前記炭素（A）および炭素（B）の燃焼により 500 以上で2段の重量減少が生じ、且つ、バルク抵抗率が 10^{-3} cm 以下であるn型またはp型シリコンのシリコン粉末を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータ等のポータブル機器、電気自動車の駆動電源、電力貯蔵用電源に好適な高エネルギー密度のリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

高エネルギー密度が実現できるリチウム二次電池は、従来の鉛蓄電池あるいはニッケルカドミウム電池の代替電池として、最近盛んに研究開発が進められている。

【0003】

リチウム二次電池の負極材料としては、リチウム金属が最もエネルギー密度が高いとされているが、充放電を繰り返し行った場合、負極上に樹枝状（デンドライト）のリチウムが析出し、このデンドライト状のリチウムが正極に伸び、内部短絡が生ずると云う安全性の面で重大な問題があった。

20

【0004】

そこで、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料を負極活物質に用いることが検討され、現在、黒鉛が主として用いられている。充放電反応が黒鉛層間へのリチウムイオンの吸蔵、放出反応であるため、負極上でのリチウムイオンの金属状の析出が起こりにくく、サイクル特性が向上して上記問題は本質的に回避されつつある。

【0005】

近年のポータブル機器の小型化軽量化はめざましく、さらに高容量のリチウム二次電池の開発が期待されている。しかし、黒鉛は理論的なリチウムの吸蔵放出容量が 372 mAh/g に限られているため、リチウムの吸蔵放出容量のより大きい負極材料が求められている。

30

【0006】

黒鉛に代わる負極活物質としてリチウム合金が挙げられるが、リチウム合金ではサイクル寿命が悪いことが問題であった。特開平11-40152号公報には、リチウムと合金化するシリコンの表面を、炭素で担持した材料を負極活物質として用いることによって、サイクル寿命を改善することが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

40

上記の従来技術によって得られる負極活物質は、必ずしも充電容量に対する放電容量のクーロン効率、即ち、リチウムの吸蔵量に対する放出量の割合が良好なものではないため、十分なサイクル特性を実現することが困難である。

【0008】

本発明の目的は、リチウムを吸蔵放出可能なシリコンと炭素の材料を最適化し、上記課題であるクーロン効率を向上させてサイクル寿命を改善した高エネルギーのリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

また、本発明の目的は、携帯電話やノート型パソコン等のポータブル機器や、電気自動車の駆動電源、電力貯蔵用電源に好適な高エネルギーのリチウム二次電池を提供すること

50

にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明のリチウム二次電池は、リチウムを可逆的に吸蔵放出する正極と負極およびリチウムイオンを含む電解液を備えたりチウム二次電池において、前記負極がシリコン粉末の表面の一部または全部を炭素で被覆したシリコン炭素複合材を負極活物質として用い、前記炭素が黒鉛層間距離（ d_{002} ）が $0.345\text{ nm} \sim 0.36\text{ nm}$ 未満である炭素（A）、および、炭素（A）よりも低結晶で黒鉛層間距離（ d_{002} ）が 0.36 nm 以上の炭素（B）からなり、前記シリコン炭素複合材が、空気流通雰囲気中での熱重量 - 示差熱分析測定（TG-DTA測定）において、炭素（A）および炭素（B）の燃焼により $500 \sim 730$ の範囲で、2段の重量減少が生じることを特徴とする。

10

【0011】

また、前記シリコン炭素複合材中のシリコン粉末の重量割合 x 、前記炭素（A）の重量割合 y 、および、前記炭素（B）の重量割合 z が、それぞれ $40\text{ 重量}\% \leq x \leq 70\text{ 重量}\%$ 、 $20\text{ 重量}\% \leq y \leq 50\text{ 重量}\%$ 、および、 $10\text{ 重量}\% \leq z \leq 40\text{ 重量}\%$ の範囲（但し、 $x + y + z = 100\text{ 重量}\%$ ）であることを特徴とする。

【0012】

さらに好ましくは、前記炭素（A）の重量割合が前記炭素（B）の重量割合より大きく、 $y > z$ であることを特徴とする。

【0013】

また、バルク抵抗率が $10^{-3}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以下である n 型または p 型シリコンを粉砕したシリコン粉末を用いることにより、より良好なサイクル特性が得られる。

20

【0014】

【発明の実施の形態】

特開平11-40152号公報に開示されるリチウムと合金化するシリコンの表面を、炭素で担持した材料を負極活物質として用いた場合、必ずしも充電容量に対する放電容量のクーロン効率、即ち、リチウムの吸蔵量に対する放出量の割合が良好でないため、十分なサイクル特性を実現することが困難であった。

【0015】

そこで、シリコンと炭素の複合材料の最適化を詳細に検討した結果、以下の2点が不可欠であることが分かった。

30

【0016】

(1) 黒鉛層間距離（ d_{002} ）が 0.345 nm 以上、 0.36 nm 未満の範囲である炭素（A）を複合化すること。

【0017】

(2) 炭素（A）よりも低結晶性で、黒鉛層間距離（ d_{002} ）が 0.36 nm 以上である炭素（B）を複合化すること。

【0018】

上記(1)については、シリコンは半導体であるため、その電子伝導性を補うためのものであり、黒鉛層間距離（ d_{002} ）が $0.345\text{ nm} \sim 0.36\text{ nm}$ 未満の炭素（A）を複合化することによって、電子伝導性向上の顕著な効果が認められる。特に、炭素（A）の中で、比表面積が $10 \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを用いることが望ましい。

40

【0019】

また、黒鉛層間距離（ d_{002} ）が 0.345 nm より小さい黒鉛質物は、単独での電子伝導性は高いが粒径がカーボンブラックより大きく、シリコン炭素複合材とした場合の電子伝導性向上の効果が、かえって小さい。

【0020】

また、上記(2)については、黒鉛層間距離（ d_{002} ）が 0.36 nm 以上である低結晶性の炭素（B）は、リチウムの吸蔵放出に伴う体積変化が殆どないため、炭素（B）とシリコン粉末および炭素（A）を合わせて複合化することによって、粒子形状を強固に

50

保持することが可能である。

【0021】

ここで、炭素(B)は、芳香族系有機分子、コールタールあるいはピッチを炭化させたものであって、炭素(A)より結晶性が低いものである。

【0022】

炭素(A)および(B)の結晶性はX線回折法で分析することが可能であり、黒鉛層間距離(d002)を調べることができる。但し、炭素(B)は炭素(A)に比べて低結晶でありX線回折強度が小さくなってしまいうため、炭素(A)および炭素(B)の混合物をX線回折法のみで評価できない場合がある。このような場合は、低結晶の炭素の方がより低温で燃焼する性質を利用し、空気流通雰囲気中での熱重量-示差熱分析測定(TG-DTA測定)によって調べることが可能である。即ち、本発明のシリコン炭素複合材では、500~730の範囲で2段の重量減少が認められる。

10

【0023】

620~730の範囲の高温側の重量減少は炭素(A)に由来し、炭素(B)は炭素(A)に比べて低結晶であるため、より低温側の500~620の範囲で燃焼し重量減少が起きる。

【0024】

以上のように、少なくとも、X線回折測定により炭素(A)の存在を確認することができ、さらに、TG-DTA測定を合わせることによって、炭素(A)より低結晶の炭素(B)の存在を確認することができ、従って、本発明のシリコン炭素複合材を規定することが可能である。

20

【0025】

シリコン炭素複合材の最適組成を詳細に検討した結果、シリコン割合が40~70重量%の範囲、炭素(A)の割合が20~50重量%の範囲、炭素(B)の割合が10~40重量%の範囲で、図1中に斜線で示す領域が特に望ましいことが分かった。さらに、前記炭素(A)の重量割合が前記炭素(B)の重量割合より大きいことが、充放電の効率が高くより好ましい。

【0026】

また、シリコン粉末の平均粒径は、5~30 μm の範囲が最適であることが分かった。5 μm 未満の場合は、シリコン粉末の比表面積が大きくなるため、シリコンと炭素との均一分散が非常に困難であること、一方、30 μm より大きい場合は、リチウム吸蔵放出に伴うシリコンの膨張収縮によって、シリコン粒子が崩壊し易くなることが問題となる。

30

【0027】

次に、本発明の負極活物質の製法について説明する。図2は本発明のシリコン炭素複合材の作製工程を示すフロー図である。

【0028】

まず、本発明で望ましいとする平均粒径が5~30 μm の範囲のシリコン粉末を得るため、シリコン塊あるいはインゴットを粉砕、分級する。シリコン塊の純度は98%以上が望ましく、ホウ素あるいはリンをドープし、バルク抵抗率が 10^{-3}cm 以下のインゴット等を用いることもできる。

40

【0029】

次に、シリコン粉末と炭素(A)を加えて十分混合する。炭素(A)の中で比表面積が $10\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを用いることが望ましく、特に、アセチレンブラックが不純物が少なく、電子伝導性が高いので望ましい。

【0030】

シリコン粉末と炭素(A)の混合割合は、炭素(B)の割合を考慮して最終的にシリコン割合が40~70重量%、炭素(A)の割合が20~50重量%となるよう所定量を混合する。混合方法はシリコン粉末と炭素(A)が均一に混合できる方法であれば特に限定されないが、らいかい機、ボールミル、ニーダー等を用いて混合することができる。

【0031】

50

次いで、シリコン粉末および炭素（A）との混合物に、炭化率が20%以上の芳香族系有機分子，コールタールあるいはピッチを加えて十分混合する。混合方法は特に限定されないが、湿式法と乾式法の2種が挙げられる。

【0032】

湿式法では有機溶剤によって芳香族系有機分子，コールタールあるいはピッチを溶解し均一に混合するものである。有機溶剤としてテトラヒドロフラン，トルエン，キシレン，クレオソート等が挙げられる。一方、乾式法は粉末同士を混合するものである。湿式法および乾式法のいずれも、混合装置は特に限定されないが、らいかい機，ボールミルあるいはニーダーを用いることができる。

【0033】

次に、得られたシリコン粉末，炭素（A）および芳香族系有機分子，コールタールあるいはピッチの最終混合物を不活性雰囲気中で焼成し、前記混合物中の芳香族系有機分子，コールタールあるいはピッチを炭化し炭素（B）とする。

【0034】

ここで、先のシリコン粉末および炭素（A）の混合物と、芳香族系有機分子，コールタールあるいはピッチの混合割合は、焼成による芳香族系有機分子，コールタールあるいはピッチの重量減少、即ち、それぞれの炭化率を考慮して、最終的にシリコン割合が40～70重量%、炭素（A）の割合が20～50重量%、炭素（B）の割合が10～40重量%となるように所定量を混合する。

【0035】

焼成を行う不活性雰囲気とは、窒素ガス流通雰囲気，アルゴンガス流通雰囲気あるいは大気を遮断した雰囲気である。焼成温度は700～1100の範囲とすることが望ましく、この温度範囲で焼成することによって、芳香族系有機分子，コールタールあるいはピッチは、黒鉛層間距離（d002）が0.36nm以上の炭素（B）へと炭化される。なお、炭素（A）は既に炭化されているため、このときの焼成によって殆ど変化しない。

【0036】

ここで、焼成温度が700より低温では、炭化が不十分であるため充放電において副反応が大きいこと、1100より高温ではシリコンカーバイドが多量に生じることが挙げられ、これらはいずれも好ましくない。

【0037】

上記過程において、芳香族系有機分子，コールタールあるいはピッチは、炭化の過程で一旦溶融し、揮発分が脱離して縮合，炭化する。そのため、シリコン粉末と炭素（A）を均一に混合した後、炭素（B）となる芳香族系有機分子，コールタールあるいはピッチを添加し、これらを焼成することによって炭素（A）がシリコン粒子表面に分散した状態へ、さらに、炭素（B）がシリコン粒子表面を被覆した状態となる。従って、前記の2つの必須要素を兼ね備え、充放電でのクーロン効率が高い負極活物質が得られる。

【0038】

上記方法によって得られたシリコン炭素複合材は、焼結によって粒子同士が結合しているため、粉碎，分級し、100μm以下の粉末として負極活物質に用いる。また、必要に応じて前記のX線回折測定およびTG-DTA測定によって、本発明のシリコン炭素複合材料を分析する。

【0039】

続いて、本発明のリチウム二次電池について説明する。図3は、本発明のリチウム二次電池の一例を示す図である。正極10，セパレータ11，負極12，セパレータ11の順で積層し巻回して電池缶13に収められている。正極10には正極タブ14、負極12には負極タブ15が取付けられており、正極タブ14は電池内蓋16、負極タブ15は電池缶13に接続されている。

【0040】

また、電池内蓋16には安全弁（電流遮断弁）17が接続され、10気圧以上の内圧上昇によって安全弁（電流遮断弁）17が変形し、両者の電氣的接続が絶たれる。

10

20

30

40

50

【0041】

本発明のリチウム二次電池に用いる負極は、本発明のシリコン炭素複合材の粉末に有機系結着材を加え混練し、シート状、ペレット状等の形状に成形することによって得られる。

【0042】

有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム等が挙げられる。さらに、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリルのリチウムイオン導電性高分子も有機系結着剤として適している。

10

【0043】

上記有機系結着剤の含有量は、黒鉛質粒子と有機系結着剤との混合物100重量部に対して3~20重量部含有することが好ましい。

【0044】

シート状の負極は、前記のシリコン炭素複合材および有機系結着剤の混合物に、水あるいは有機溶剤を加えてペースト化し、ペースト粘度を調整後、集電体に塗布し、溶剤乾燥後、例えば、ロールプレス等によって加圧成形することで作製する。

【0045】

集電体としては、例えば銅、ニッケル、ステンレス鋼等の箔あるいはメッシュなどを使用できる。また、ペレット状の負極は、上述の黒鉛質粒子および有機系結着剤の混合物を、金型プレス成形することによって製造することができる。

20

【0046】

一方、本発明のリチウム二次電池に用いる正極は、活物質材料に特に制限はないが、リチウム含有遷移金属酸化物が望ましい。特に、化学式 $LiM_xCo_{1-x}O_2$ 、 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ 、 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ (M はFe, Ni, Cr, Mn, Al, B, Si, Tiの少なくとも1種、 $x > 0$, $y > 0$)で表される化合物を用いることが望ましい。上記の活物質を用い、負極と同様にして、シート状あるいはペレット状の正極を製造することができる。但し、集電体としてはアルミニウムの箔あるいはメッシュを使用する。

【0047】

本発明のリチウム二次電池に用いる有機電解液の溶媒としては、エチレンカーボネートまたは/およびプロピレンカーボネートに、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランの中の1種以上を加えた混合溶媒であり、エチレンカーボネートまたは/およびプロピレンカーボネートを合わせた体積分率が0.1~0.6が望ましい。

30

【0048】

一方、本発明ではリチウム塩として $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $(C_2F_5SO_3)_2NLi$ 、 $(CF_3SO_3)_2NLi$ の少なくとも1種を用い、その濃度を0.5~1.5 mol/dm³の範囲とすることが望ましい。

【0049】

また、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデンの1種以上を含む樹脂が、上記の電解液を含有してなるゲル状膜を用いることによって、本発明のリチウム二次電池を実現することができる。

40

【0050】

さらに、本発明のリチウム二次電池に用いるセパレータには、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルムまたはこれらを組合せたものを使用することができる。中でも、ポリエチレン製の厚さ20~50 μ mの微孔フィルムの使用が望ましい。以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

【0051】

〔参考例〕

50

平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 、純度が 99.9% のシリコン粉末、炭素(A)として黒鉛層間距離(d_{002})が $0.35\ \text{nm}$ のアセチレンブラックおよび炭素(B)として炭化ピッチを用いて、それぞれの割合が $60\ \text{重量}\%$ 、 $10\ \text{重量}\%$ および $30\ \text{重量}\%$ となるシリコン炭素複合材を作製した。

【0052】

まず、シリコン粉末 $12.0\ \text{g}$ とアセチレンブラック $2.0\ \text{g}$ を添加し、自動乳鉢で1時間混合した。次に、炭化率が 40% のピッチを $15.0\ \text{g}$ を添加し、さらに自動乳鉢で1時間乾式混合した。次いで、窒素流通雰囲気中で、これらシリコン粉末、アセチレンブラックおよびピッチの最終混合物 $14.5\ \text{g}$ を 900 で1時間焼成してシリコン炭素複合材を得た。このとき昇温を 3 /分、降温を自然放冷とした。

10

【0053】

焼成後、得られたシリコン炭素複合材は $9.93\ \text{g}$ で、仕込み重量に対して $4.57\ \text{g}$ が減少した。焼成に供試した最終混合物 $14.5\ \text{g}$ 中にはピッチ $7.5\ \text{g}$ を含有し、ピッチの炭化によって重量減少が生じた。炭化ピッチの残炭量は $2.93\ \text{g}$ と考えられ、ピッチの炭化率を求めると 39.1% となる。

【0054】

さらに、これらの結果を基に、シリコン炭素複合材中のシリコン、アセチレンブラックおよび炭化ピッチ組成を求めると、それぞれ $60.4\ \text{重量}\%$ 、 $10.1\ \text{重量}\%$ および $29.5\ \text{重量}\%$ となった。

【0055】

次いで、得られたシリコン炭素複合材をカッターミキサーで粉碎し、その後、 $200\ \mu\text{m}$ の篩によって分級し、粒径 $74\ \mu\text{m}$ 以下の粉末とした。

20

【0056】

上記により得られたシリコン炭素複合材粉末について、セイコー電子工業社製TG/DTA6200を用いて、空気流通雰囲気中でのTG-DTA測定を行った。雰囲気ガスである空気の流通量を $200\ \text{cm}^3/\text{min}$ 、昇温速度を 5 /minとして、室温 ~ 900 までの範囲を測定した。

【0057】

図4のグラフ中、曲線41に熱重量変化(TG)を示す。 $500\sim 620$ と、 $620\sim 730$ の範囲で、2段の重量減少が認められた。 $500\sim 620$ の低温側の重量減少は炭化ピッチの燃焼によるもの、 $620\sim 730$ の高温側の重量減少はアセチレンブラックに燃焼によるものである。また、TG-DTA測定における炭化ピッチおよびアセチレンブラックの重量減少から、シリコン炭素複合材中のシリコン粉末、アセチレンブラックおよび炭化ピッチを求めると、それぞれ目標組成とした $60\ \text{重量}\%$ 、 $10\ \text{重量}\%$ および $30\ \text{重量}\%$ に、ほぼ一致した。

30

【0058】

以上の結果から、上記により任意組成の本発明のシリコン炭素複合材を作製することが可能である。

【0059】

さらに、次のようにして負極を作製した。結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用い、上記で得られたシリコン炭素複合材粉末とPVDFの割合がそれぞれ $90\ \text{重量}\%$ 、 $10\ \text{重量}\%$ となるように配合し、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて十分に混合し、負極ペーストを調製した。この負極ペーストを厚さ $20\ \mu\text{m}$ のCu箔の片面に塗布し、NMPを乾燥後、ロールプレスで加圧成形して負極シートを作製した。この負極シートを直径 $15\ \text{mm}$ の大きさに打抜き負極を作製した。

40

【0060】

次いで、対極にリチウム金属を用いた図5に示すコイン型モデルセルを作製した。負極51と直径 $16\ \text{mm}$ の対極リチウム金属52がセパレータ53を介して積層し、電解液を含浸後、これらを上部缶54と下部缶55によりガasket56を介してかしめ付ける。上部缶54および下部缶55には、負極および対極リチウムがそれぞれ接触して導通がと

50

られている。

【0061】

セパレータには、厚さ25 μmのポリエチレン製微孔膜を用い、直径18 mmの大きさに打抜いて使用した。

【0062】

電解液には、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネートの体積比1：1の混合溶媒、および、LiPF₆の電解質によって調製した濃度が1 mol/dm³の溶液を用いた。

【0063】

〔比較例 1〕

平均粒径10 μm、純度99.9%のシリコン粉末、および、黒鉛層間距離(d002)が0.35 nmのアセチレンブラックを、それぞれが50重量%配合したものに、シリコン粉末8.0 gおよびアセチレンブラック8.0 gを添加し、自動乳鉢で1時間混合して、シリコン炭素複合材を作製した。

【0064】

次に、上記のシリコン炭素複合材粉末について、セイコー電子工業社製TG/DTA 6200を用いて、空気流通雰囲気中でのTG-DTA測定を行った。

【0065】

雰囲気ガスである空気の流通量を200 cm³/min、昇温速度を5 /minとして、室温~900 の範囲を測定した。図4中42に熱重量変化(TG)を示す。

【0066】

参考例と同じ620~730 の範囲において、アセチレンブラックの燃焼による重量減少が起こったが、620 以下での重量減少は認められず2段の重量減少とはならない。最終的な重量減少は50重量%であり、アセチレンブラックが完全に燃焼したと考えられる。

【0067】

さらに、比較例1のシリコン炭素複合材粉末を用い参考例と同様にして負極を作製した後、コイン型モデルセルを作製した。

【0068】

〔比較例 2〕

平均粒径が10 μm、純度が99.9%のシリコン粉末、および、炭化率が40%のピッチを用い、シリコン粉末および炭化ピッチの割合が、それぞれ50重量%となるシリコン炭素複合材を作製した。

【0069】

まず、シリコン粉末8.0 gおよびピッチ20.0 gを添加し、さらに自動乳鉢で1時間乾式混合した。この混合物17.5 gを窒素流通雰囲気中で900 , 1時間焼成し、シリコン炭素複合材を得た。このとき昇温を3 /分、降温を自然放冷とした。

【0070】

焼成後、得られたシリコン炭素複合材は10.2 gであり、仕込み重量に対して7.3 gが減少した。焼成に供試した混合物17.5 g中には12.5 gのピッチを含有し、ピッチの炭化によって重量減少が生じた。炭化ピッチの残炭量は5.2 gと考えられ、ピッチの炭化率を求めると41.6%となる。さらに、これらの結果を基に、シリコン炭素複合材中のシリコンおよび炭化ピッチを求めると、それぞれ49重量%、51重量%となった。

【0071】

次いで、得られたシリコン炭素複合材をカッターミキサーで粉碎し、その後、200メッシュの篩によって分級し粒径が74 μm以下の粉末とした。

【0072】

次に、得られたシリコン炭素複合材粉末について、セイコー電子工業社製TG/DTA 6200を用いて、空気流通雰囲気中でのTG-DTA測定を行った。雰囲気ガスである空気の流通量を200 cm³/min、昇温速度を5 /minとして、室温~900

10

20

30

40

50

の範囲を測定した。

【0073】

図4中43に熱重量変化(TG)を示す。参考例と同じ500~620において、炭化ピッチの燃焼による重量減少が起こったが、620以上での重量減少は認められず2段の重量減少とはならない。最終的な重量減少は51重量%であり、炭化ピッチが完全に燃焼したと考えられる。

【0074】

さらに、本比較例のシリコン炭素複合材粉末を用い、参考例と同様にして負極を作製した後、コイン型モデルセルを作製した。

【0075】

〔比較例 3〕

平均粒径が10 μ m、純度が99.9%のシリコン粉末、黒鉛層間距離(d002)が0.336nmで平均粒径が5 μ mの黒鉛粉末、および、炭化率が40%のピッチを用い、シリコン、黒鉛および炭化ピッチの割合が、それぞれ60重量%、10重量%および30重量%となるシリコン炭素複合材を作製した。

【0076】

まず、シリコン粉末12.0gと黒鉛粉末2.0gを添加し、自動乳鉢で1時間混合した。次に、ピッチ15.0gを添加し、さらに自動乳鉢で1時間乾式混合した。次いで、窒素流通雰囲気中において、これらシリコン粉末、黒鉛粉末およびピッチの最終混合物14.5gを、900 $^{\circ}$ C、1時間焼成してシリコン炭素複合材を得た。このとき昇温を3 $^{\circ}$ C/min、降温を自然放冷とした。

【0077】

焼成後、得られたシリコン炭素複合材は10.08gであり、仕込み重量に対して4.42gが減少した。焼成に供した最終混合物14.5g中にはピッチ7.5gを含有し、ピッチの炭化によって重量減少が生じた。炭化ピッチの残炭量は3.08gと考えられ、ピッチの炭化率を求めると41.1%となる。

【0078】

さらに、これらの結果を基に、シリコン炭素複合材中のシリコン、黒鉛粉末および炭化ピッチ組成を求めると、それぞれ59.5重量%、9.9重量%および30.6重量%となった。

【0079】

次いで、得られたシリコン炭素複合材をカッターミキサーで粉碎し、その後、200メッシュの篩によって分級し粒径が74 μ m以下の粉末とした。

【0080】

次に、本比較例のシリコン炭素複合材粉末について、セイコー電子工業社製TG/DTA6200を用いて、空気流通雰囲気中でのTG-DTA測定を行った。雰囲気ガスである空気の流量を200cm³/min、昇温速度を5 $^{\circ}$ C/minとして、室温~900 $^{\circ}$ Cの範囲を測定した。

【0081】

図4中44に熱重量変化(TG)を示す。500~620と780~850の範囲で、2段の重量減少が認められた。500~620の重量減少は、参考例と同じく炭化ピッチの燃焼によるものである。

【0082】

一方、780~850の重量減少は黒鉛の燃焼によるものであり、黒鉛は結晶性の高く、本発明で用いる炭素(A)よりも100 $^{\circ}$ C以上高温で燃焼する。最終的な重量減少は60重量%であり、炭化ピッチおよび黒鉛が完全に燃焼したと考えられる。

【0083】

さらに、上記のシリコン炭素複合材粉末を用いて、参考例と同様に負極を作製した後、コイン型モデルセルを作製した。

【0084】

10

20

30

40

50

参考例、比較例 1 ~ 3 のコイン型モデルセルを用い、サイクル経過に伴う充放電容量およびクーロン効率の変化を調べた。ここで、充電とは試験負極にリチウムが吸蔵される場合、また、放電とは試験負極からリチウムが放出される場合を意味するため、充電では電圧が低下し、逆に、放電では電圧が上昇する。

【 0 0 8 5 】

充放電電流を 1 mA , 充電終止電圧を 0 V , 放電終電圧を 2 V に設定し、さらに、充電容量、即ち、リチウム吸蔵容量の上限を、シリコン炭素複合材単位重量当たり 9 0 0 mA h / g に制限して、充放電サイクルを繰り返し行った。

【 0 0 8 6 】

図 6 にサイクルに伴う放電容量の変化、図 7 にクーロン効率の変化を示す。図 6 において、6 1 が参考例の負極を用いたコイン型モデルセルの放電容量の変化、6 2 が比較例 1 の負極を用いたコイン型モデルセルの放電容量の変化、6 3 が比較例 2 の負極を用いたコイン型モデルセルの放電容量の変化、6 4 が比較例 3 の負極を用いたコイン型モデルセルの放電容量の変化を示す。

10

【 0 0 8 7 】

また、図 7 において、7 1 が参考例の負極を用いたコイン型モデルセルのクーロン効率の変化、7 2 が比較例 1 の負極を用いたコイン型モデルセルのクーロン効率の変化、7 3 が比較例 2 の負極を用いたコイン型モデルセルのクーロン効率の変化、7 4 が比較例 3 の負極を用いたコイン型モデルセルのクーロン効率の変化を示す。

【 0 0 8 8 】

20

比較例 1 ~ 3 のコイン型セルは、初回充放電のクーロン効率がそれぞれ 7 2 % , 5 2 % および 6 3 % と低く、サイクル経過後もクーロン効率が最大で 9 5 % 程度までしか向上しない。また、比較例 1 ~ 3 のコイン型モデルセルは、いずれも 1 5 サイクルまでに放電容量が大きく減少した。

【 0 0 8 9 】

これに対して、参考例のコイン型モデルセルは、初回効率が 8 2 % と高く、5 サイクル以降は 9 8 . 5 % 以上のクーロン効率を示し、放電容量の大きな減少は見られない。

【 0 0 9 0 】

以上の結果から、参考例のシリコン炭素複合材を用いた負極は、充放電の効率が高く、サイクル特性が優れることが分かった。さらに、参考例の負極は、黒鉛負極の理論容量の 3 7 2 mA h / g に対して、2 倍以上の約 9 0 0 mA h / g の放電容量が得られ、黒鉛負極に比べ高容量であることが分かった。

30

【 0 0 9 1 】

〔実施例 1〕

参考例と同じ平均粒径が 1 0 μ m , 純度が 9 9 . 9 % のシリコン粉末 , 黒鉛層間距離 (d 0 0 2) が 0 . 3 5 nm のアセチレンブラック , 炭化率が 4 0 % のピッチを用い、シリコン , アセチレンブラックおよび炭化ピッチの割合が、表 1 に示す 5 種 (a ~ e) のシリコン炭素複合材を参考例と同様にして作製した。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

40

表 1

負極の記号	シリコン (重量%)	アセチレンブラック (重量%)	炭化ピッチ (重量%)
a	40	50	10
b	70	20	10
c	50	25	25
d	50	20	30
e	40	20	40

10

先ず、シリコン粉末とカーボンブラックをそれぞれ表2に示す割合で添加し、自動乳鉢で1時間混合した。次に、表2に示す割合でピッチを添加し、さらに自動乳鉢で1時間乾式混合した。

【0093】

【表2】

表 2

負極の記号	シリコン粉末 (g)	アセチレンブラック (g)	ピッチ (g)
a	4.0	5.0	2.5
b	7.0	2.0	2.5
c	5.0	2.5	6.25
d	5.0	2.0	7.5
e	4.0	2.0	10.0

20

得られた5種類の混合物を、窒素流通雰囲気中において900℃、1時間焼成しシリコン炭素複合材を得た。このとき昇温を3℃/分、降温を自然放冷とした。

30

【0094】

次いで、得られたシリコン炭素複合材をカッターミキサーで粉碎し、その後、200メッシュの篩によって分級して、粒径が74μm以下のシリコン炭素複合材粉末を5種作成した。

【0095】

上記5種のシリコン炭素複合材粉末について、TG-DTA測定を行った結果、500~620℃および620~730℃において、それぞれ炭化ピッチおよびアセチレンブラックの燃焼に由来する2段の重量減少が確認された。また、重量減少量からシリコン炭素複合材中のシリコン、アセチレンブラックおよび炭化ピッチを求めると、目標組成である

40

【0096】

次いで、本実施例の5種のシリコン炭素複合材粉末を用いて、参考例と同様にして、5種の負極を作製し、これらを用い5種のコイン型モデルセルを作製した。

【0097】

参考例のコイン型モデルセル、および、実施例1の5種のコイン型モデルセルを用い、充放電電流を1mA、充電終止電圧を0V、放電終電圧を2Vに設定し、さらに、充電容量、即ち、リチウム吸蔵容量の上限を、シリコン炭素複合材単位重量当たり900mAh/gに制限して、充放電サイクルを繰返し行った。

【0098】

50

【表 3】

表 3

コイン型モデルセル に用いた負極		コイン型モデルセルの初回 サイクルのクーロン効率 (%)	コイン型モデルセルの5 サイクル目のクーロン効率 (%)
参考例の負極		82	98.5
実施例 1	負極 a	90	99.2
	負極 b	90	99.2
	負極 c	91	99.3
	負極 d	87	99.0
	負極 e	87	99.0

表 3 に初回サイクルのクーロン効率および 5 サイクル目のクーロン効率を示す。実施例 1 のコイン型モデルセルの初回サイクルのクーロン効率は、全て 87 % 以上であり、参考例の初回サイクルのクーロン効率を上回った。

【0099】

また、実施例 1 のコイン型モデルセルの 5 サイクル目のクーロン効率は、全て 99 % 以上であり、参考例の 5 サイクル目のクーロン効率を上回った。

【0100】

以上の結果より、実施例 1 において作製したシリコン炭素複合材の組成は、参考例において作製したシリコン炭素複合材の組成より望ましく、即ち、シリコンの割合が 40 ~ 70 重量%の範囲、炭素 (A) の割合が 20 ~ 50 重量%の範囲、炭素 (B) の割合が 10 ~ 40 重量%の範囲が望ましいことが分かった。なお、前記のシリコン炭素複合材の望ましい組成域は、図 1 中の斜線の領域で示される。

【0101】

さらに、表 3 に示すように、負極 a, b および c の初回サイクルのクーロン効率が 90 % 以上で、負極 d, e に比べて優れた特性を示した。この結果より、炭素 (A) の重量割合が炭素 (B) の重量割合より大きいことが、充放電の効率がよく、より好ましいことが分かった。

【0102】

〔実施例 2〕

バルク抵抗率が 0.001 cm のリンをドーブした n 型シリコンを粉砕、分級して平均粒径が $15 \mu\text{m}$ のシリコン粉末を得た。この粉末を用い、参考例と同様にしてシリコン炭素複合材粉末を作製し、さらに、コイン型モデルセルを作製した。

【0103】

本実施例のコイン型モデルセルを用い、充放電電流を 1 mA 、充電終止電圧を 0 V 、放電終止電圧を 2 V に設定し、さらに、充電容量、即ち、リチウム吸蔵容量の上限を、シリコン炭素複合材単位重量当たり 900 mA h / g に制限して、充放電サイクルを繰り返した。

【0104】

初回サイクルおよび 5 サイクル目のクーロン効率は、それぞれ 90 % および 99.0 % であり、参考例よりさらに初回サイクルおよび 5 サイクル目のクーロン効率が向上することが分かった。即ち、バルク抵抗率が 10^{-3} cm 以下のシリコンの粉末を用いることによって、本発明のシリコン炭素複合材のクーロン効率がより向上する。

【0105】

〔実施例 3〕

10

20

30

40

50

化学式 LiCoO_2 で表される正極活物質を用い正極を作製した。該正極活物質に、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVDF)、導電助材としてカーボンブラックをそれぞれ重量比 90%、5%、5% の割合で配合し、溶剤として N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えて正極合剤ペーストを調製した。

【0106】

この正極ペーストを厚さ 20 μm の Al 箔の片面に塗布し、NMP を乾燥後、ロールプレスで加圧成形して、正極シートを作製した。この正極シートを直径 14 mm の大きさに打抜き正極を作製した。

【0107】

本実施例の正極と、参考例の負極、実施例 1の負極 c、および、実施例 2の負極を組合せて、図 8 に示すコイン型リチウム二次電池を 3 種作製した。

10

【0108】

正極 81 と負極 82 がセパレータ 83 を介して積層し、電解液を含浸後、これらを正極缶 84 と負極缶 85 によりガスカート 86 を介してかしめ付ける。正極缶 84 および負極缶 85 には、正極および負極がそれぞれ接触して導通が取られている。

【0109】

セパレータ 83 には、厚さ 25 μm のポリエチレン製微孔膜を用い、直径 18 mm の大きさに打ち抜いて使用した。また、電解液は、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネートの体積比 1：1 の混合溶媒および LiPF_6 の電解質によって調製した濃度が 1 mol / dm^3 の溶液を用いた。

20

【0110】

〔比較例 4〕

実施例 3 において作製した正極と、比較例 1 ~ 3 において作製した負極を組合せて、同様にしてコイン型リチウム二次電池を作製した。

【0111】

実施例 3 で作製した 3 種のコイン型リチウム二次電池、および、本比較例で作製した 3 種の従来のコイン型リチウム二次電池の計 6 種のコイン型リチウム二次電池のサイクル特性を調べた。なお、充放電電流を 1 mA、充電終止電圧を 4.2 V、放電終電圧を 2.5 V とした。

【0112】

30

図 9 にサイクルに伴う放電容量の変化を示す。図 9 において、91 が 参考例、92 が 実施例 1、94 が 比較例 1、95 が 比較例 2、そして、96 が 比較例 3 の負極を、それぞれ用いたコイン型リチウム二次電池の放電容量の変化を示す。

【0113】

比較例 4 の 3 種のコイン型リチウム二次電池は、いずれも 20 サイクルまでに放電容量が大きく減少した。これに対し、実施例 3 の 3 種のコイン型リチウム二次電池は、放電容量の急激な減少は見られない。

【0114】

以上の結果から、本発明のリチウム二次電池は、サイクルに伴う放電容量の減少が少なく、比較例 に比べて長寿命であることが分かった。また、実施例 1、2 で作製した負極を用いた場合、さらに良好なサイクル特性を示した。

40

【0115】

本発明のシリコン炭素複合材の組成が、シリコンの割合が 40 ~ 70 重量%、炭素 (A) の割合が 20 ~ 50 重量%、炭素 (B) の割合が 10 ~ 40 重量% であること、あるいは、バルク抵抗率が 10^{-3} cm 以下のシリコンの粉末を用いることが、サイクル特性の向上に効果あることが分かった。

【0116】

【発明の効果】

本発明によれば、充放電のクーロン効率が高いシリコン炭素複合材を用いた負極によって、サイクル特性の優れたリチウム二次電池が実現できる。

50

【0117】

また、本発明のシリコン炭素複合材負極は、黒鉛負極の2倍以上の充放電容量を有し、従来の黒鉛負極を用いたリチウム二次電池に比べ高容量のリチウム二次電池が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のシリコン炭素複合材の最適組成範囲を示すグラフである。

【図2】 本発明のシリコン炭素複合材の作製工程を示すフロー図である。

【図3】 本発明のリチウム二次電池の一例を示す図である。

【図4】 シリコン炭素複合材のTG測定結果を示すグラフである。

【図5】 参考例および比較例1～3で作製したコイン型モデルセルの模式断面図である

10

【図6】 参考例および比較例1～3のコイン型モデルセルのサイクルに伴う放電容量の変化を示すグラフである。

【図7】 参考例および比較例1～3のコイン型モデルセルのサイクルに伴う充放電のクーロン効率の変化を示すグラフである。

【図8】 参考例、実施例1および2の負極を用いて作製したコイン型リチウム二次電池の模式断面図である。

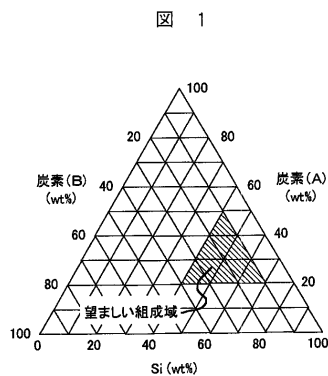
【図9】 実施例3および比較例4のコイン型リチウム二次電池のサイクルに伴う放電容量の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

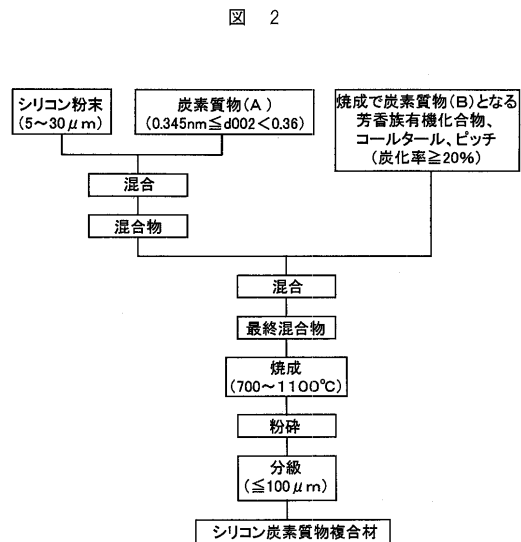
20

10, 81...正極、11, 53, 83...セパレータ、12, 51, 82...負極、13...電池缶、14...正極タブ、15...負極タブ、16...電池内蓋、17...安全弁(電流遮断弁)、18, 56, 86...ガスケット、19...絶縁板、20...電池外蓋、52...対極リチウム金属、54...上部缶、55...下部缶、84...正極缶、85...負極缶。

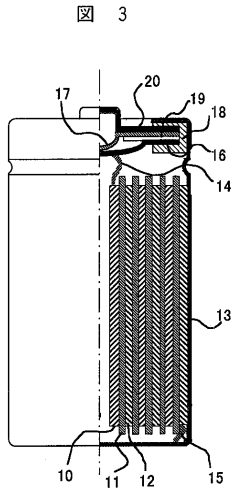
【図1】



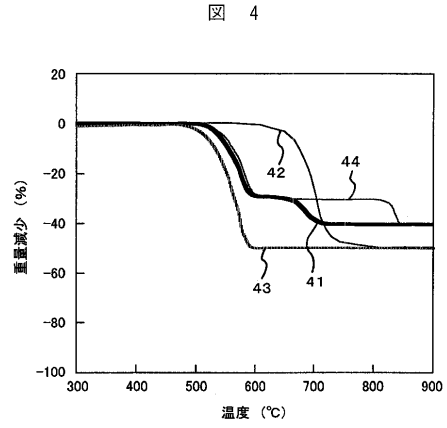
【図2】



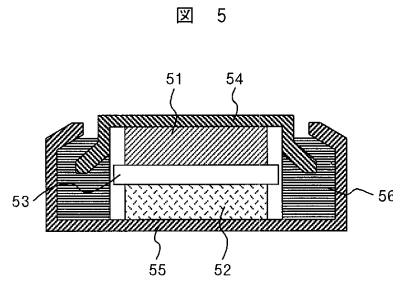
【 図 3 】



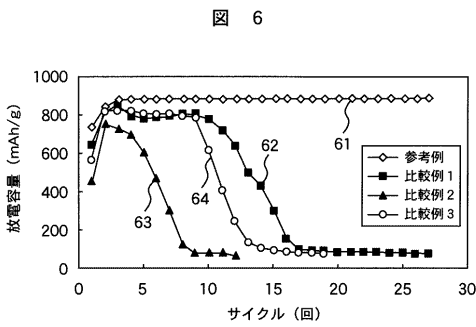
【 図 4 】



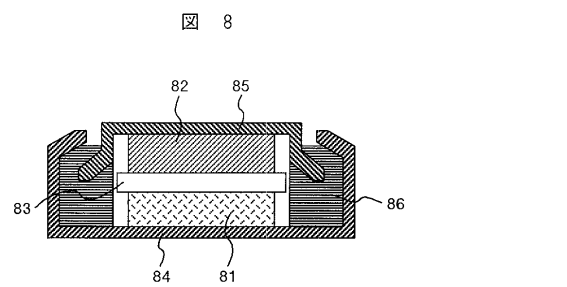
【 図 5 】



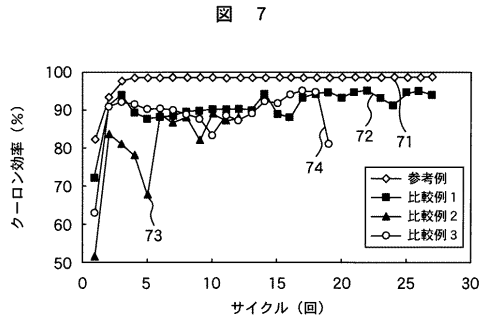
【 図 6 】



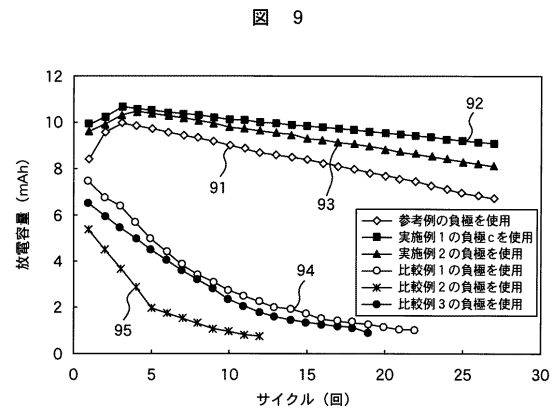
【 図 8 】



【 図 7 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 新井 寿一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

審査官 齋藤 恭一

(56)参考文献 特開平06-279112(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40